

OSZILLOPOLAROGRAPHISCHE BESTIMMUNG VON SULPHOCHLORIDEN

J. ČERŇÁK, A. BLAŽEJ

Lehrstuhl für analytische Chemie und Lehrstuhl für Leder- und Wasser-Technologie
an der Slowakischen Technischen Hochschule in Bratislava

Vypracovala sa metóda na stanovenie *p*-toluénsulfochloridu a sledovala sa rýchlosť hydrolyzy pri rôznej koncentrácii iónov OH⁻.

In der Praxis werden Sulphochloride vorläufig hauptsächlich auf klassischem Wege bestimmt, und zwar entweder mit Methoden der elementaren Analyse oder mit ähnlichen Methoden, bei welchen die Mengen von Schwefel und Chlor, die in der Probe enthalten sind, bestimmt werden.

Dem Studium der Sulphochloride ist auch eine Anzahl polarographischer Arbeiten [1—3] gewidmet. Unsere Arbeit befasst sich mit der Bestimmung der Sulphochloride durch oszillographische Polarographie.

Experimenteller Teil

Die oszillographischen Kurven $dE/dt = f_1(E)$ wurden auf dem Polaroskop P 576 verfolgt. Als elektrolytisches Gefäß wurde ein Gefäß für Gasanalyse verwendet [4], das mit einem durch einen Ultrathermostat temperierten Wassermantel umfassen war.

Es wurde eine Quecksilbertropfelektrode verwendet, deren Tropfzeit in nicht polarisiertem Zustande in destilliertem Wasser bei 40 cm Quecksilbersäule 0,3 s betrug. Die Dauer des Tropfens wurde durch einen mechanischen Unterbrecher auf 1,0 s eingestellt.

Bei der Messung wurde *p*-Toluensulphochlorid der Fa. Lachema verwendet. Seine Konzentration wurde klassisch nach D. Prístavka [5] bestimmt.

Die Methodik der Messung der Tiefe der Einschnitte

Die Tiefe der Einschnitte wurde in gewissen Zeitintervallen mittels der vaagrechten Lichtachse, bis zum Verschwinden der Einschnitte gemessen. Von der Zahl, die die Skala beim Verschwinden des Einschnittes angab, wurde die Zahl abgezogen, die beim tiefsten Einschnitt erreicht wurde. Demnach erhielten wir beim tiefsten Einschnitt in der Zeit $t = 0$ den höchsten Wert und beim Verschwinden des Einschnittes den Wert 11. Den Wert des Einschnittes, der sich bei $t = 0$ ergab setzten wir gleich 100 % des nicht hydrolysierten Anteils. Die übrigen perzentuellen Mengen bei verschiedenen Zeitintervallen werden entsprechend aus der Tiefe der Einschnitte ausgerechnet. Die Methode ähnelt der, die G. Dušínský in der Arbeit [6] verwendet.

Die quantitative Bestimmung der Sulphochloride

Bei der Herstellung der Grundlösung wurde folgendermassen verfahren: Eine Lösung von 2 m-CH₃COOH und 2 m-CH₃COONa im Verhältnis 1 : 1 wurde vermischt und die so hergestellte Azetatlösung im Verhältnis 4 : 1 mit CH₃OH vermischt. *p*-Toluensulphochlorid war im kleinsten Volumen des Isopropylalkohols gelöst und dann wurde diese Lösung mit dem Grundelektrolyt nach dem Striche nachgefüllt.

Der kathodische Einschnitt des *p*-Toluensulphochlorids hat den *Q*-Wert. Aus Abb. 1b ist ersichtlich, dass der Kathodeneinschnitt gut entwickelt und für quantitative Messungen verwendbar ist. Es wurde festgestellt, dass die Einschnittstiefe mit der Konzentration im Bereich von $1 \cdot 10^{-5}$ M bis $2 \cdot 10^{-4}$ M *p*-Toluensulphochlorids linear ist (Abb. 2). Die Methode wurde an einer praktischen Probe des technischen Sulphochlorids, das in der Gerberei zur Lederverarbeitung verwendet wird, erprobt.

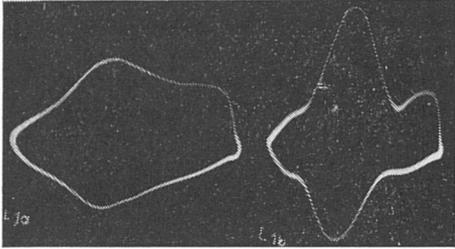


Abb. 1. Die oszillographische Kurve $dE/dt = f_1(E)$ des *p*-Toluensulphochlorids in Azetat—Methylalkohol Grundlösung. 2 M- CH_3COOH und 2 M- CH_3COONa mit CH_3OH in Verhältnis 4:1 vermischt. a) leere Grundlösung; b) $1 \cdot 10^{-4}$ M *p*-Toluensulphochlorid.

Mit Hilfe der Methoden, die R. Kalvoda [7] angibt, wurde festgestellt, dass die Einschnitte durch elektrolytische und kapazitive Prozesse entstehen. Methylalkohol, der zur Auflösung des Sulphochlorids nötig ist, verursacht an der Kurve eine lappenartige Vertiefung, was aber die Bestimmung nicht beeinflusst. Der Sauerstoff wird aus der Lösung durch Stickstoff verdrängt.

Die Hydrolyse der Sulphochloride

Bereits S. G. Majranovskij und M. B. Nejman weisen in ihren Arbeiten [1, 2] auf den Einfluss des pH auf die Hydrolyse der Sulphochloride hin. Wir untersuchten die

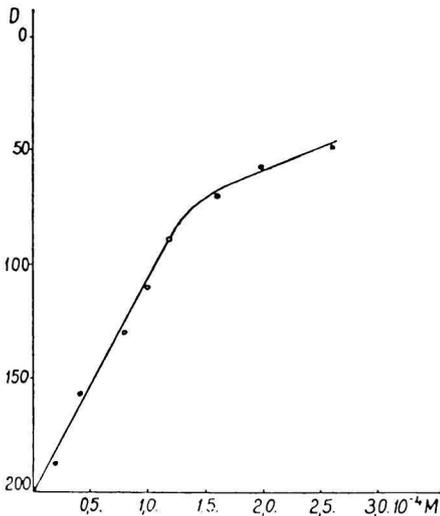


Abb. 2. Die Eichkurve des *p*-Toluensulphochlorid.

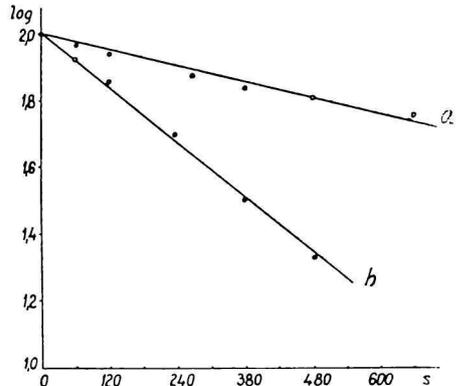


Abb. 3. Die Abhängigkeit der Logarithme der Konzentrationen des *p*-Toluensulphochlorid von der Zeit.

a) 0,13 M-NaOH + 33 % CH_3OH ;
b) 0,66 M-NaOH + 33 % CH_3OH bei 25 °C.

Hydrolyse von *p*-Toluensulphochlorid im Medium von 0,13 M-NaOH mit 33 % CH_3OH und 0,66 M-NaOH mit 33 % CH_3OH . In dem erwähnten Medium ist die Abhängigkeit der Einschnittstiefe und der Konzentration linear, im Konzentrationsbereich von $1 \cdot 10^{-5}$ M

bis $5 \cdot 10^{-4}$ м. Bei unseren Versuchen war die Konzentration des *p*-Toluensulphochlorids $2 \cdot 10^{-4}$ м, wobei die Tiefen der Einschnitte der Konzentration der Sulphochloride direkt proportionell sind. Im Medium 0,66 м-NaOH + 33 % CH₃OH verlief die Hydrolyse von $2 \cdot 10^{-4}$ м *p*-Toluensulphochlorid bei 25 °C in 15 Minuten, bei 35 °C in 10 Minuten und bei 45 °C schon innerhalb von 4 Minuten. In saueren Medien ist die Hydrolyse von *p*-Toluensulphochlorid kaum merkbar. Wir stellten fest, dass die Abhängigkeit des Logarithmus der Konzentration von der Zeit linear ist, was auf eine Reaktion der ersten Ordnung hinweist, wie aus der Abb. 3 hervorgeht.

Aus dem Ausdruck

$$k' = \frac{2,3}{t} \log \frac{a}{a-x} \text{ s}^{-1}$$

(wobei t = Zeit in Sekunden, a = Anfangsmenge des *p*-Toluensulphochlorids (100 %), x = Menge des *p*-Toluensulphochlorids in verschiedenen Intervallen t), wurde die Geschwindigkeitskonstante $k' = 2,65 \cdot 10^{-2}$ berechnet.

Die Arbeit wird fortgesetzt. Es werden weitere Sulphochloride untersucht und reaktionskinetische Messungen durchgeführt.

Ich danke Dr. P. Zuman für seine Ratschläge.

Zusammenfassung

Es wurde eine schnelle, direkte Methode zur Bestimmung der Sulphochloride ausgearbeitet, die an praktischen Proben von einem technischen Sulphochlorid, das in der Gerberei verwendet wird, erfolgreich erprobt wurde.

Gleichzeitig wurde die Hydrolyse von *p*-Toluensulphochlorid verfolgt.

ОСЦИЛЛОПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФОХЛОРИДОВ

Й. ЧЕРНЯК, А. БЛАЖЕЙ

Кафедра аналитической химии и Кафедра химической технологии кожи и воды
Словацкой высшей технической школы в Братиславе

Был разработан быстрый прямой метод определения сульфохлоридов, который был с успехом испытан на практических пробах технических сульфохлоридов, применяемых при дублении.

LITERATUR

1. Majranovskij S. G., Nejman M. B., Dokl. Akad. nauk SSSR 79, 85 (1951). —
2. Majranovskij S. G., Nejman M. B., Dokl. Akad. nauk SSSR 87, 805 (1952). —
3. Horner L., Nickel H., Chem. Ber. 89, 1681 (1956). — 4. Heyrovský J., Kalvoda R., *Oszillographische Polarographie mit Wechselstrom*, Berlin 1960, 115. — 5. Prístavka D., Chem. zvesti 15, 865 (1961). — 6. Dušínský G., Chem. zvesti 14, 764 (1960). — 7. Kalvoda R., Chem. listy 54, 1265 (1960).

*Inž. Jozef Čerňák, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón SVŠT.
Doc. inž. Anton Blažej, C. Sc., Bratislava, Sasinkova 5/III.*

Diskussionsbeiträge

P. Zuman fragt, warum in der oszillographischen Polarographie an der Kurve nur Kapazitätseinschnitte sichtbar sind, wenn in der klassischen Polarographie die Sulphochloride leicht reduzierbar sind.

J. Čerňák antwortet, dass es sich bei dem Einschnitt wie um einen kapazitiven so auch elektrolytischen Vorgang handelt, wie es aus der Konzentrationsabhängigkeit des Einschnittes ersichtlich ist.